

29.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 2 8 日

REC'D 23 DEC 2004

WIPO POT

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 6 7 9 4 1  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 7 9 4 1]

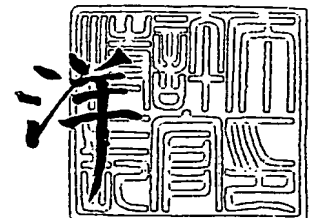
出 願 人  
Applicant(s): 三井武田ケミカル株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P2300157  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08G 18/50  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井武田ケミカル株式会社内  
    【氏名】 松本 信介  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井武田ケミカル株式会社内  
    【氏名】 菅野 任  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井武田ケミカル株式会社内  
    【氏名】 佐野 幸一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井武田ケミカル株式会社内  
    【氏名】 筒井 寛喜  
【特許出願人】  
    【識別番号】 501140544  
    【氏名又は名称】 三井武田ケミカル株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100075524  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 中嶋 重光  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100070493  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 山口 和  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 059846  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

下記ポリオール (B) 0～99.5 重量部と、下記ポリオール (C) 0～99.5 重量部と、下記ポリオール (D) 0.5～3 重量部を含むポリオール組成物 (A) ((B)、(C) および (D) の合計は 100 重量部である) と、有機ポリイソシアナートを、発泡剤としての水と共に、接触させることにより得られる軟質ポリウレタンフォーム。

ポリオール (B) : 水酸基価 20～60 mg KOH/g、平均官能基数 2～4 のポリエーテルポリオール

ポリオール (C) : 水酸基価 20～60 mg KOH/g、平均官能基数 2～4 のポリエーテルポリオール中に、エチレン性不飽和モノマーを重合したポリマーを 5～50 重量% 分散してなるポリマー分散ポリオール

ポリオール (D) : メチルイミノビスプロピルアミンおよび 1-(2-アミノエチル)ピペラジンから選ばれる少なくとも 1 種からなるアミン化合物に、アルキレンオキシドを付加してなるアミン価が 400～600 mg KOH/g、かつ水酸基価が 350～700 mg KOH/g のポリエーテルポリオール。

**【請求項 2】**

請求項 1 に記載の軟質ポリウレタンフォームからなる自動車用シートパッド。

**【請求項 3】**

前記シートパッドのコア密度が  $30 \text{ kg/m}^3 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ 、25%ILD 硬度が  $150 \sim 300 \text{ N/314 cm}^2$ 、湿熱圧縮残留歪率が 20% 以下であり、シートクッション用である請求項 2 に記載の自動車用シートパッド。

**【請求項 4】**

前記シートパッドのコア密度が  $20 \text{ kg/m}^3 \sim 45 \text{ kg/m}^3$ 、25%ILD 硬度が  $50 \sim 200 \text{ N/314 cm}^2$ 、湿熱圧縮残留歪率が 30% 以下であり、シートバック用である請求項 2 に記載の自動車用シートパッド。

**【請求項 5】**

前記シートパッドの揮発性アミン成分が 0～200 ppm である請求項 2～4 のいずれかに記載の自動車用シートパッド。

**【請求項 6】**

請求項 1 に記載の軟質ポリウレタンフォームからなる吸音材。

**【請求項 7】**

前記吸音材の揮発性アミン成分が 0～200 ppm である請求項 6 に記載の吸音材。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】軟質ポリウレタンフォームおよびその用途

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、軟質ポリウレタンフォームおよびそれよりなるシートパッドおよび吸音材に関する。

## 【背景技術】

【0002】

ポリウレタンフォームは、ポリオールとポリイソシアネートとを触媒および必要に応じて発泡剤、界面活性剤、架橋剤などの存在下に反応させて製造される。従来このポリウレタン樹脂の製造に数多くの金属系化合物や第3級アミン化合物を触媒として用いることが知られている。これら触媒は単独でまたは併用してポリウレタン樹脂の工業的製造において多く採用されている。

【0003】

これらの触媒のうち、とりわけ第3級アミン化合物は生産性、成形性に優れることから、ポリウレタン樹脂製造用の第3級アミン触媒として広く用いられている。

しかしながら、前記した第3級アミン触媒は一般に不快な臭気を有し、また高い揮発性を有する。このためフォーム製造工程で種々の問題を引き起こす。例えば、自動車内におけるポリウレタンフォーム製品から排出される揮発性アミンの臭気問題や、近年ポリウレタンフォーム中の揮発性分が自動車の窓ガラスに被着し窓ガラスを曇らせるため、商品価値を落とす原因となっている。いわゆるフォギングと呼ばれる問題である。その他にポリウレタン製品から排出される揮発性アミンによる他の材料への汚染問題などがある。

【0004】

上述したような揮発性アミン触媒が、ポリウレタンフォーム製品から揮発しないようにする方法として、分子内にイソシアナートと反応し得る水酸基を有する反応型アミン触媒が提案されている（特許文献1）。しかしながら、ポリウレタンフォーム製造工程においてアミン触媒に由来する臭気による作業環境問題の改善という観点からは、十分満足を得られるものではなかった。

【0005】

また、上述した揮発性アミン触媒に由来する問題を解決する方法として、特定の構造を有するアミン化合物を開始剤として、アルキレンオキシドを付加することにより得られる、自己触媒性ポリオールを用いる軟質ポリウレタンフォームの製造方法が提案されている（特許文献2、特許文献3）。しかしながら、これらの文献に開示されている方法では、十分な物性、反応性および揮発性アミン成分の低減効果のバランスに優れたものは得られていない。

【0006】

【特許文献1】特許第3311306号公報

【特許文献2】国際公開第03/016372号パンフレット

【特許文献3】国際公開第03/029320号パンフレット

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、十分な物性、反応性および揮発性アミン成分の低減効果のバランスに優れた軟質ポリウレタンフォームを得るべく鋭意研究を進めた結果本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、揮発性アミン触媒を使用した場合と同等の軟質ポリウレタンフォーム物性、反応性を満足しながら、揮発性アミン触媒の使用量を低減し、軟質ポリウレタンフォーム製造工程における作業環境を改善すると共に、軟質ポリウレタンフォーム製品から排出される揮発性アミンを低減することができる軟質ポリウレタンフォームを提供することである。

本発明の他の目的は、自動車などのシートパッドおよび吸音材に好適な軟質ポリウレタ

ンフォーム提供することにある。

さらに本発明の他の目的は、軟質ポリウレタンフォームからなる優れた性質を有する自動車などのシートパッドおよび吸音材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の構造のポリエーテルポリオールを、特定量用いることで上記問題が解決できることを見出した。

即ち、本発明は下記ポリオール (B) 0～99.5重量部と、下記ポリオール (C) 0～99.5重量部と、下記ポリオール (D) 0.5～3重量部を含むポリオール組成物 (A) ((B)、(C) および (D) の合計は100重量部である) と、有機ポリイソシアナートを、発泡剤としての水と共に、接触させることにより得られる軟質ポリウレタンフォームを提供する。

ポリオール (B) : 水酸基価 20～60 mg KOH/g、平均官能基数 2～4 のポリエーテルポリオール

ポリオール (C) : 水酸基価 20～60 mg KOH/g、平均官能基数 2～4 のポリエーテルポリオール中に、エチレン性不飽和モノマーを重合したポリマーを 5～50重量% 分散してなるポリマー分散ポリオール

ポリオール (D) : メチルイミノビスプロピルアミンおよび 1-(2-アミノエチル)ピペラジンから選ばれる少なくとも 1 種からなるアミン化合物に、アルキレンオキシドを付加してなるアミン価が 400～600 mg KOH/g、かつ水酸基価が 350～700 mg KOH/g のポリエーテルポリオール。

【0009】

本発明はまた、前記軟質ポリウレタンフォームからなる自動車用シートパッドを提供する。

【0010】

コア密度が  $30 \text{ kg/m}^3 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ 、25%ILD 硬度が  $150 \sim 300 \text{ N/314 cm}^2$ 、湿熱圧縮残留歪率が 20% 以下であるシートクッション用シートパッドは本発明の自動車用シートパッドの好ましい態様である。

【0011】

コア密度が  $20 \text{ kg/m}^3 \sim 45 \text{ kg/m}^3$ 、25%ILD 硬度が  $50 \sim 200 \text{ N/314 cm}^2$ 、湿熱圧縮残留歪率が 30% 以下であるシートバック用シートパッドも本発明の自動車用シートパッドの好ましい態様である。

【0012】

揮発性アミン成分が 0～200 ppm である前記の自動車用シートパッドは、本発明の自動車用シートパッドの好ましい態様である。

【0013】

さらに本発明は、前記の軟質ポリウレタンフォームからなる吸音材を提供する。

【0014】

揮発性アミン成分が 0～200 ppm である吸音材は、本発明の吸音材の好ましい態様である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、揮発性アミン触媒を使用した場合と同等の物性を有しながら、揮発性アミン触媒の使用量を低減した軟質ポリウレタンフォームを提供することができる。

本発明によれば、揮発性アミン触媒を使用した場合と同等の物性を有しながら、揮発性アミン触媒の使用量を低減した軟質ポリウレタンフォームの製造法が提供される。

また、本発明によれば、自動車などのシートパッドおよび吸音材などの用途に好適な軟質ポリウレタンフォームが提供される。

本発明によって、該軟質ポリウレタンフォームからなる揮発性アミン成分が 200 ppm 以下の自動車などのシートパッドおよび吸音材が提供される。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

本発明は、特定のポリオールを特定の量割合で含むポリオール組成物 (A) と、有機ポリイソシアナートを、発泡剤としての水と共に、接触させることにより得られる軟質ポリウレタンフォームを提供する。本発明の軟質ポリウレタンフォームは、自動車などのシートパッドおよび吸音材などの用途に好適に使用されるもので、本発明はそのような軟質ポリウレタンフォームから得られる自動車用シートパッドおよび吸音材も提供する。

## 【0017】

以下に本発明を順次詳細に説明するが、まず本発明のポリオール組成物 (A) について説明する。

## ＜ポリオール組成物 (A)＞

本発明のポリオール組成物 (A) は、下記ポリオール (B) 0～99.5重量部と、下記ポリオール (C) 0～99.5重量部と、下記ポリオール (D) 0.5～3重量部を含むポリオール組成物である。組成物 (A) 中、(B)、(C) および (D) の合計は100重量部である。

ポリオール (B) : 水酸基価 20～60 mg KOH/g、平均官能基数 2～4 のポリエーテルポリオール

ポリオール (C) : 水酸基価 20～60 mg KOH/g、平均官能基数 2～4 のポリエーテルポリオール中に、エチレン性不飽和モノマーを重合したポリマーを 5～50重量% 分散してなるポリマー分散ポリオール

ポリオール (D) : メチルイミノビスプロピルアミンおよび 1-(2-アミノエチル) ピペラジンから選ばれる少なくとも1種からなるアミン化合物に、アルキレンオキシドを付加してなるアミン価が 400～600 mg KOH/g、かつ水酸基価が 350～700 mg KOH/g のポリエーテルポリオール。

## 【0018】

本発明のポリオール (D) は、メチルイミノビスプロピルアミンおよび 1-(2-アミノエチル) ピペラジンから選ばれる少なくとも1種からなる開始剤に、アミン価が 400～600 mg KOH/g、かつ水酸基価が 350～700 mg KOH/g になるまでアルキレンオキシドを付加して得られるポリオールである。メチルイミノビスプロピルアミンの理論アミン価は 1161 mg KOH/g であり、1-(2-アミノエチル) ピペラジンの理論アミン価は 1177 mg KOH/g であるから、好ましい開始剤としてのアミン価は、1150～1200 mg KOH/g である。

## 【0019】

ここで、アミン価とは、単位重量あたりのアミノ基のモル濃度を、JIS K 1557 により定義される水酸基価と単位を合わせ、単位重量あたりの水酸化カリウム換算重量濃度 (mg KOH/g) で表したものである。

## 【0020】

ポリオール (D) の開始剤としては、軟質ポリウレタンフォームを製造する際のキュア性に与える活性の強さ、および得られる軟質ポリウレタンフォームの物性のバランスの観点から、メチルイミノビスプロピルアミンおよび 1-(2-アミノエチル) ピペラジンから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

## 【0021】

ポリオール (D) の水酸基価は水酸基価が 350～700 mg KOH/g である。水酸基価が小さ過ぎる場合は、軟質ポリウレタンフォームを製造する際、十分なキュア性を得られないおそれがあり、大き過ぎる場合は、軟質ポリウレタンフォーム製造時の成形性が悪化するか、得られる軟質ポリウレタンフォームの湿熱圧縮残留歪率が悪化するおそれがある。

## 【0022】

ポリオール (D) を製造する際、開始剤に付加するアルキレンオキシドとしては、炭素数 2 ないし 12 のアルキレンオキシドが利用できる。具体的にはエチレンオキシド、プ

ロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、テトラヒドロフランから選ばれる1種以上であるが、好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドであり、より好ましくはエチレンオキシドである。

#### 【0023】

アルキレンオキシドの付加は、通常無触媒で行うが、必要により、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物や、ホスファゼニウム化合物、ホスファゼン化合物、ホスフィンオキシド化合物などの塩基性化合物を触媒として併用してもよい。

#### 【0024】

ホスファゼニウム化合物としては、テトラキス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウムヒドロキシドなど、特開平11-106500号公報に記載の化合物が挙げられる。

ホスファゼン化合物としては、1-tert-ブチル-2, 2, 2-トリス(ジメチルアミノ)ホスファゼンなど、特開平10-36499号公報に記載の化合物が挙げられる。ホスフィンオキシド化合物としては、トリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドなど、特開平11-302371号に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0025】

触媒を併用するときその量は、開始剤の活性水素に対して、0.1~10モル%の範囲が好ましい。アルキレンオキシド付加後は、触媒を除去してもよいし、除去しなくてもよい。

触媒を除去する方法の例として、粗製ポリエーテルポリオール100重量部に対して、水を1~40重量部加えた後、粗製ポリエーテルポリオール中の塩基性触媒を十分に中和できる量の酸を添加して中和塩を析出させ、ろ過により分離精製する方法を挙げることができる。中和に用いることができる酸として、リン酸、亜リン酸、塩酸、硫酸、亜硫酸などの無機酸、またはギ酸、シュウ酸、コハク酸、酢酸、マレイン酸などの有機酸が挙げられる。

#### 【0026】

また、触媒を除去する他の方法の例として、ケイ酸マグネシウムやケイ酸アルミニウムなどの合成無機吸着剤により、余剰の酸、塩基成分を吸着除去する方法を挙げることができる。具体的な吸着剤としては、例えばトミックスAD-600、トミックスAD-700(以上、商品名、富田製薬(株)製)などのトミックスシリーズ、キョーワード400、キョーワード500、キョーワード600、キョーワード700(以上、商品名、協和化学工業(株)製)などのキョーワードシリーズ、MAGNESOL(DALLAS社製)などの各種吸着剤が挙げられる。

また前記酸による中和する方法と、合成無機吸着剤による除去とを、必要に応じて併用してもよい。

#### 【0027】

アルキレンオキシドを付加重合する反応は、反応温度80~120℃、最大反応圧力0.5MPaG以下の条件で行うことが好ましい。そのような温度範囲で付加重合を実施すると、工業的に十分な重合速度が得られる。

#### 【0028】

アルキレンオキシドの付加重合反応の最大圧力は、0.5MPaG以下が好適である。通常、耐圧反応器内でアルキレンオキシドの付加重合が行われる。アルキレンオキシドの反応は、減圧状態から開始しても、大気圧の状態から開始してもよい。大気圧状態から開始する場合には、窒素、またはヘリウムなどの不活性気体存在下で行うことが望ましい。

#### 【0029】

反応系へのアルキレンオキシドの供給方法は、必要量のアルキレンオキシドの一部を一括して供給し、残部を連続的に供給する方法、または全てのアルキレンオキシドを連続的に供給する方法などが用いられる。付加重合器の最大圧力は、アルキレンオキシドの装入速度、重合温度、触媒量などに影響される。アルキレンオキシドの装入速度は、付加重合

器の最大圧力が0.5 MPa Gを超えないように制御することが好ましい。アルキレンオキシドの装入が完了すると、付加重合器の内圧は徐々に低下する。内圧の変化が認められなくなるまで付加重合反応を継続することが好ましい。

#### 【0030】

本発明のポリオール (B) は、水酸基価20～60 mg KOH/g、平均官能基数2～4のポリエーテルポリオールであり、ポリエーテルポリオールとして従来公知のものから、本発明のポリオール (B) の条件を満たすものを適宜選択して使用することができる。

本発明のポリオール (B) として好適なポリエーテルポリオールとしては、触媒の存在下に、活性水素化合物を開始剤として、アルキレンオキシドを付加重合したものが挙げられる。

#### 【0031】

開始剤に用いる活性水素化合物としては、具体的には以下に例示される。

(酸素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物)

水、炭素数1ないし20のカルボン酸、2ないし6のカルボキシル基を有する炭素数2ないし20の多価カルボン酸、カルバミン酸類、炭素数1ないし20のアルコール、2ないし8の水酸基を有する炭素数2ないし20の多価アルコール、糖類またはその誘導体、1ないし3の水酸基を有する炭素数6ないし20の芳香族化合物、2ないし8の末端を有しその末端に1ないし8の水酸基を有するポリアルキレンオキシドなどが挙げられる。

#### 【0032】

(窒素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物)

炭素数1ないし20の脂肪族または芳香族一級アミン、炭素数2ないし20の脂肪族または芳香族二級アミン、2ないし3の一級もしくは二級アミノ基を有する炭素数2ないし20の多価アミン、炭素数4ないし20の飽和環状二級アミン、炭素数4ないし20の不飽和環状二級アミン、2ないし3の二級アミノ基を含む炭素数4ないし20の環状の多価アミン、炭素数2ないし20の無置換またはN-置換の酸アミド、5ないし7員環の環状アミド類、炭素数4ないし10のジカルボン酸のイミドなどが挙げられる。

#### 【0033】

これらの活性水素化合物のうち、水、炭素数1ないし20のアルコール、2ないし8の水酸基を有する炭素数2ないし20の多価アルコール、糖類またはその誘導体、2ないし8の末端を有しその末端に1ないし8の水酸基を有する分子量100ないし5,000のポリアルキレンオキシド、炭素数2ないし20の脂肪族または芳香族二級アミン、2ないし3の一級もしくは二級アミノ基を有する炭素数2ないし20の多価アミン、炭素数4ないし20の飽和環状二級アミン、2ないし3の二級アミノ基を含む炭素数4ないし20の環状の多価アミンが好ましい。

#### 【0034】

更に、水、炭素数1ないし20のアルコール、2ないし4の水酸基を有する炭素数2ないし10の多価アルコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドもしくはそれらのコポリマーなどであって2ないし6の末端を有しその末端に2ないし6の水酸基を有する分子量100ないし10,000のポリアルキレンオキシド、2ないし3の二級アミノ基を有する炭素数2ないし10の多価アミン、炭素数4ないし10の飽和環状二級アミン、2ないし3の二級アミノ基を含む炭素数4ないし10の環状の多価アミンなどが特に好ましい。

#### 【0035】

ポリオール (B) の平均官能基数は、最初に用いる活性水素化合物の平均官能基数と、アルキレンオキシド付加重合中に副生するモノオールにより定まるが、2～4の範囲であることが必要であり、活性水素化合物としては上記化合物のなかで、特に好ましくは、2価、3価、4価の活性水素化合物である。最も好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの2価アルコール類、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール類、ペンタエリスリトール、ジグリセリンのような4価アルコール類である。これらの活性水素化合物は混合して



用いることもできる。

#### 【0036】

ポリオール (B) は上記活性水素化合物を触媒の存在下に、アルキレンオキシドを付加重合することで製造することができる。

触媒としては、従来知られているアルキレンオキシド重合触媒であるアルカリ金属化合物触媒、アルカリ土類金属化合物触媒、 $P=N$ 結合を有する化合物触媒などの塩基性化合物触媒、三フッ化ホウ素エーテラートなどのルイス酸触媒や亜鉛ヘキサシアノコバルテートなどの複合金属シアン化物触媒などが使用できる。

#### 【0037】

アルキレンオキシドとしては、前記で例示したものが好適に使用できる。特に好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドである。

#### 【0038】

活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加重合する反応は、反応温度  $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、最大反応圧力  $0.5 \text{ MPa G}$  以下の条件で行うことができる。このような温度範囲で付加重合を実施すると、工業的に十分な重合速度が得られ、ポリエーテルポリオールの水酸基価にも依るが、総不飽和度も高くない。

#### 【0039】

アルキレンオキシドの付加重合反応の最大圧力は、 $0.5 \text{ MPa G}$  以下が好適である。通常、耐圧反応器内でアルキレンオキシドの付加重合が行われる。アルキレンオキシドの反応は、減圧状態から開始しても、大気圧の状態から開始してもよい。大気圧状態から開始する場合には、窒素、またはヘリウムなどの不活性気体存在下で行うことが望ましい。アルキレンオキシドの副生物であるモノオール量 (総不飽和度) を抑制するためには、最大反応圧力は、より好ましくは、 $0.4 \text{ MPa G}$  以下、更に好ましくは  $0.3 \text{ MPa G}$  以下である。

#### 【0040】

反応系へのアルキレンオキシドの供給方法は、必要量のアルキレンオキシドの一部を一括して供給し、残部を連続的に供給する方法、または全てのアルキレンオキシドを連続的に供給する方法などが用いられる。付加重合器の最大圧力は、アルキレンオキシドの装入速度、重合温度、触媒量などに影響される。アルキレンオキシドの装入速度は、付加重合器の最大圧力が  $0.5 \text{ MPa G}$  を超えないように制御することが好ましい。アルキレンオキシドの装入が完了すると、付加重合器の内圧は徐々に低下する。内圧の変化が認められなくなるまで付加重合反応を継続することが好ましい。

#### 【0041】

ポリオール (B) のオキシエチレン基の含有量は、通常の軟質ポリウレタンフォームに使用する範囲であって、ポリオール中、 $0 \sim 30$  重量%、好ましくは  $0 \sim 20$  重量%、より好ましくは、 $0 \sim 17$  重量%である。

アルキレンオキシドの付加重合の後、得られた粗製ポリオール (B) 中の触媒は、中和または除去することが好ましい。

触媒は、中和または除去する方法の好ましい例として、酸性または塩基性の触媒を中和するのに十分な塩基または酸で中和し、中和塩を析出させる方法の後、ケイ酸マグネシウムやケイ酸アルミニウムなどの合成無機吸着剤により、余剰の酸、塩基成分を吸着除去する方法を挙げることができる。吸着剤は、前述したような市販の吸着剤から適宜選択して使用することができる。

#### 【0042】

また、粗製ポリオール  $100$  重量部に、水、または水とポリオールに不活性な溶媒、例えば、トルエン、ヘキサン類、ペンタン類、ヘプタン類、ブタン類、低級アルコール類、シクロヘキサン、シクロペンタン、キシレン類などの炭化水素系溶剤から選ばれる溶媒との混合溶媒を  $1 \sim 200$  重量部加えて分液し、水洗後、減圧下、水および有機溶剤を留去する方法によっても触媒を除去することができる。

また、粗製ポリオール  $100$  重量部に水を  $20 \sim 200$  重量部加え、 $15 \sim 100^{\circ}\text{C}$  以

下でイオン交換樹脂と接触させた後、ろ過によりイオン交換樹脂を除き、減圧下、脱水処理を行うことにより触媒を除去することもできる。

このような精製で本発明のポリオール中の残存触媒量を、軟質ポリウレタンフォームを得る際に支障のない程度に低減することができる。

#### 【0043】

精製の際、ポリオールの品質の低下を防ぐために、酸化防止剤を添加することが好ましい。酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT)、4, 4'-テトラメチルジアニソジフェニルメタン、フェノチアジン、レシチン、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジラウリルチオプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどを挙げることができるが、その他の公知の酸化防止剤を選択使用することもできる。酸化防止剤は、粗製ポリオールの量に対して、通常50～5000 ppm、好ましくは100～4000 ppm、より好ましくは300～2000 ppmの範囲の量を用いることが望ましい。

#### 【0044】

ポリオール (C) は、水酸基価20～60 mg KOH/g、平均官能基数2～4のポリエーテルポリオール中に、エチレン性不飽和モノマーを重合したポリマーを5～50重量%分散するポリマー分散ポリオールである。従来公知のポリマー分散ポリオールから、ポリオール (C) の条件を満たすものを適宜選択して使用することができる。

#### 【0045】

ポリマー分散ポリオールは、ポリエーテルポリオールの存在下に、アクリロニトリルやスチレンなどのビニルモノマーのように不飽和結合を有する化合物を、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシドなどの過酸化化合物のようなラジカル開始剤を用いて、ポリオール中で分散重合させて得られたビニルポリマー粒子の分散体をいう。このビニルポリマー粒子は、不飽和結合を有する化合物の重合体からなるビニルポリマー粒子でもよいが、分散重合時に、不飽和結合を有する化合物の少なくとも一部が、分散媒であるポリオールにグラフト化されているものが好ましい。

#### 【0046】

不飽和結合を有する化合物とは、分子中に不飽和結合を有する化合物であり、たとえばアクリロニトリル、スチレン、アクリルアミドなどのビニルモノマーが挙げられる。これらの不飽和結合を有する化合物は、一種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0047】

ポリマー分散ポリオールを製造する際に、不飽和結合を有する化合物の他に、分散安定剤や連鎖移動剤などを使用してもよい。

ビニルポリマー粒子の分散安定性、およびポリマー分散ポリオールの粘度が高くなりすぎない観点から、ビニルポリマー粒子の濃度は、ポリエーテルポリオール中でビニルモノマーを重合して得られるポリマー分散ポリオール100重量部中、5～50重量部であり、好ましくは10～50重量部になるようにすることが好ましい。

#### 【0048】

本発明のポリオール組成物 (A) は、ポリオール (B) 0～99.5重量部と、ポリオール (C) 0～99.5重量部と、ポリオール (D) 0.5～3重量部を含むポリオール組成物である。ただし組成物 (A) 中、(B)、(C) および (D) の合計は100重量部である。

#### 【0049】

ポリオール (D) の量は、上記範囲にあって本発明の良好な結果が得られる。その量が少な過ぎる場合は、軟質ポリウレタンフォームを製造する際、十分なキュア性を得られないし、多過ぎる場合は、軟質ポリウレタンフォーム製造時の成形性が悪化するか、得られる軟質ポリウレタンフォームの湿熱圧縮残留歪率が悪化する。

#### 【0050】

本発明に係る軟質ポリウレタンフォームの製造において、ポリマー分散ポリオールであ

るポリオール (C) を使用する場合、ポリオール組成物 (A) 中のポリエーテルポリオールとポリマー分散ポリオールの合計量を 100 としたとき、ポリマー微粒子の割合が 5 ~ 30 質量% であることが好ましく、さらに好ましくは 5 ~ 20 質量% であることが望ましい。こうすることにより、セルの連通化を促進し、フォーム硬度を向上させることができる。

#### 【0051】

##### <有機イソシアナート化合物>

本発明に係る前記ポリエーテルポリオールなどのポリオールと反応させる有機イソシアナート化合物は、特に限定されないが、従来公知のトルイレンジイソシアナート (2, 4-一体や 2, 6-一体などの異性体比率は特に限定されないが、2, 4-一体/2, 6-一体が 80/20 の比率のものが好ましく使用される。) や、トルイレンジイソシアナートとポリメチレンポリフェニルポリイソシアナート (たとえば三井武田ケミカル社製コスモネート M-200) などの混合物が好ましく用いられる。

また、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナートを含む組成物であるポリイソシアナートまたはそのウレタン変性体とトリレンジイソシアナートの混合物も好ましく使用できる。

#### 【0052】

有機イソシアナート化合物がトルイレンジイソシアナートと他の有機イソシアナート化合物との混合系の場合は、トルイレンジイソシアナートを好ましくは 50 ~ 100 質量%、さらに好ましくは 60 ~ 90 質量%、特に好ましくは 65 ~ 85 質量% の量で含有することが望ましい。トルイレンジイソシアナートの含有量は、フォームの耐久性と機械強度のバランスの点から上記範囲にあることが好ましい。このような有機イソシアナート化合物は、特に自動車シートパッド用軟質ポリウレタンフォームの製造に好適に使用することができる。

#### 【0053】

このような有機イソシアナート化合物中のイソシアナート基の数は、イソシアナート基の総数をポリオールの水酸基や架橋剤などのアミノ基、水などのイソシアナート基と反応する活性水素の総数で除した値を NCO インデックスで表す。すなわち、イソシアナート基と反応する活性水素数と有機イソシアナート化合物中のイソシアナート基が化学量論的に等しい場合に、その NCO インデックスは 1.0 となる。本発明に係る軟質ポリウレタンフォームでは、NCO インデックスは、好ましくは 0.70 ~ 1.30、さらに好ましくは 0.80 ~ 1.20 の範囲にあることが望ましい。

#### 【0054】

##### <発泡剤>

本発明において、発泡剤としては、水が用いられる。使用量としては、ポリオール 100 質量部に対して、好ましくは 1.8 ~ 5.0 質量部、さらに好ましくは 2.0 ~ 4.5 質量部の量である。

#### 【0055】

水以外に、物理発泡剤として、地球環境保護の目的で開発されたクロロフルオロカーボン類やヒドロキシクロロフルオロカーボン類 (HCFCl-134a など)、炭化水素類 (シクロペンタンなど)、炭酸ガス、液化炭酸ガス、その他の発泡剤が、水と併用して使用することができる。

#### 【0056】

次に、本発明の軟質ポリウレタンフォームおよびその製造方法について説明する。

本発明に係る軟質ポリウレタンフォームは、少なくとも前記ポリオール組成物 (A) と、有機ポリイソシアナートを、発泡剤としての水、および必要により添加する助剤と共に、接触させることにより得ることができる。

#### 【0057】

本発明に係る軟質ポリウレタンフォームの製造方法の条件としては特に限定されず、従来公知の製造方法を適宜適用することができる。具体的には、スラブ法、ホットキュアモ

ールド法、コールドキュアモールド法のいずれにも適用できる。

自動車シートパッドに使用する軟質ポリウレタンフォームを製造する方法としては、好ましくはホットキュアモールド法、コールドキュアモールド法であり、より好ましくはコールドキュアモールド法を挙げることができる。

#### 【0058】

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、ポリオール(A)、有機イソシアナート化合物、発泡剤、必要に応じてその他の成分を用いて発泡させることによって製造される。その他の成分としては例えば架橋剤、界面活性剤、触媒、整泡剤、その他添加剤(セルオープンナー、難燃剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤など)などを挙げることができる。

#### 【0059】

有機イソシアナート化合物とポリオールは発泡直前で混合することが好ましい。その他の成分は、必要に応じて有機イソシアナート化合物またはポリオールと予め混合することが一般的であり、それら混合物は混合後直ちに使用しても、貯留し必要量を適宜使用してもよい。その他の成分の混合は、必要に応じて適宜その混合の組み合わせ、混合順序、混合後の貯留時間などを決定することができる。

#### 【0060】

このような混合物のうちポリオールとその他の成分の混合物、即ちポリオールと化学発泡剤、触媒など、必要に応じて架橋剤、界面活性剤、整泡剤、その他添加剤を混合したものをレジンプレミックスと呼称することがある。これらの組成は、必要とされる軟質ポリウレタンフォームの品質によって適宜設定することができる。コールドキュアモールド法では、通常架橋剤が必須成分として使用される。

#### 【0061】

このレジンプレミックスを有機イソシアナート化合物と反応させる。使用するレジンプレミックスの粘度は発泡機での混合性、フォームの成形性の観点から2500 mPa・s / 25℃以下であることが好ましい。

#### 【0062】

混合方法には、特に制限はなく、従来公知の方法を使用することができる。例えば、ダイナミックミキシング、スタティックミキシングのいずれでも、また両者の併用でもよい。ダイナミックミキシングによる混合方法としては、攪拌翼などにより混合する方法が挙げられる。またスタティックミキシングによる混合方法としては、発泡機のマシンヘッド混合室内で混合を行う方法やスタティックミキサーなどを用いて送液配管内で混合を行う方法などが挙げられる。発泡直前に実施される混合や物理発泡剤などのガス状成分と液状成分の混合はスタティックミキシングで、貯留可能成分同士の混合はダイナミックミキシングで実施される。

#### 【0063】

混合温度、圧力は目的の軟質ポリウレタンフォームの品質、原料の種類や組成によって必要に応じて任意に設定することができる。

たとえば、本発明に係るポリオール、発泡剤、架橋剤、整泡剤、触媒、その他の添加剤をあらかじめ混合してレジンプレミックスとした後、該レジンプレミックスと有機イソシアナート化合物とを所定の比率で混合し、金型に注入して反応および発泡、硬化させて一定形状の目的物を得ることができる。

#### 【0064】

次に、本発明に係る軟質ポリウレタンフォームを製造するために、必要に応じて用いる他の成分について説明する。

##### (整泡剤)

本発明に係る軟質ポリウレタンフォームの製造において用いられる整泡剤としては、通常用いられるシリコーン整泡剤、即ち有機ケイ素系界面活性剤を使用することができる。たとえば、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製のSRX-274C、SF-2969、SF-2961、SF-2962、Y-10515(以上、商品名)、日本ユニカー社製のL-5309、L-3601、L-5307、L-3600、L-5366、SZ-

1142 (以上、商品名)、エアプロダクツ・アンド・ケミカルズ社製のDC5164、DC5043、DC5169、DC2583、DC2585 (以上、商品名)、ゴールドシュミット社製のB8719、B8724、B8727、B8715、B8726、B4113 (以上、商品名)などを好ましく用いることができる。シリコーン整泡剤の使用量は、ポリオール100質量部に対して、0.1~10質量部、好ましくは0.5~5質量部である。

#### 【0065】

(触媒)

本発明に係る軟質ポリウレタンフォームの製造に際して、触媒を添加することができる。触媒としては、従来公知の触媒が使用でき、特に制限は無いが、たとえば、トリエチレンジアミン、ビスー(2-ジメチルアミノエチル)エーテルなどの他、反応型触媒としてジメチルアミノヘキシルアミンなどを好ましく用いることができる。

これらの触媒は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。触媒の使用量は、ウレタンフォーム成形性および、揮発成分低減の観点からポリオール100質量部に対して、0.01~5質量部であることが好ましい。

#### 【0066】

(架橋剤)

本発明に係るコールドキュア軟質ポリウレタンフォームの製造においては、架橋剤を使用することができる。架橋剤の水酸基価は、好ましくは200~1800 mg KOH/gである。このような架橋剤としては、例えばグリセリンなどの脂肪族多価アルコール類；ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類などが挙げられる。

また、水酸基価が200~1800 mg KOH/gであるポリエーテルポリオールも架橋剤として用いることができ、さらに、従来公知の架橋剤も用いることができる。

このような架橋剤を使用する場合は、前記ポリオール組成物 (A) 100質量部に対して、0.5~10質量部の量を用いることが好ましい。

#### 【0067】

(添加剤)

本発明に係る軟質ポリウレタンフォームの製造に際して、その他添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で用いることができる。例えば、軟質ポリウレタンフォームの独泡性を制御するために、セルオープナーとして、三井武田ケミカル社製品のEP-505S、MF-19などを使用することができる。使用する場合は、前記ポリオール組成物 (A) 100重量部に対して、0.1~5重量部の範囲で用いることが好ましい。

#### 【0068】

本発明の軟質ポリウレタンフォームの用途は特に制限されるものではなく、クッション材や、吸音材などに好適に使用することができる。

本発明軟質ポリウレタンフォームは、製品から排出される揮発性アミンを低減した軟質ポリウレタンフォームであるという優れた性質を有してしているので、車内、室内といった閉じられた空間における使用においてよりその特徴を発揮する。中でも、自動車のシートクッションやシートバック用のシートパッドに好適に使用することができる。

#### 【0069】

シートパッドとしては、前記した金型成形によって所望の形状に成形したものが使用できるが、成形条件を調整することによってシートパッドの使用目的に応じた物性を有する軟質ポリウレタンフォームを得ることができる。たとえば、自動車用シートパッドにおいてはシートクッション用のシートパッドとシートバック用のシートパッドでは求められる物性が異なっている。

本発明の軟質ポリウレタンフォームを自動車用シートクッションに用いる場合、コア密度が $30 \text{ kg/m}^3 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ 、25%ILD硬度が $150 \sim 300 \text{ N/314 cm}^2$ 、湿熱圧縮残留歪率が20%以下であることが好ましい。

本発明の軟質ポリウレタンフォームを自動車用シートバックに用いる場合、コア密度が2

$0\text{ kg/m}^3 \sim 45\text{ kg/m}^3$ 、25%ILD硬度が $50 \sim 200\text{ N/314 cm}^2$ 、湿熱圧縮残留歪率が30%以下であることが好ましい。

本発明の自動車用シートパッドに用いる軟質ポリウレタンフォームの揮発性アミン成分は、 $0 \sim 200\text{ ppm}$ であることが好ましい。

#### 【0070】

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、吸音材としても用いることができる。本発明の軟質ポリウレタンフォームを用いた吸音材の揮発性アミン成分としては、 $0 \sim 200\text{ ppm}$ であることが好ましい。

#### 【実施例】

##### 【0071】

以下に本発明の実施例を示し、本発明の態様を更に明らかにするが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例、比較例における分析および測定は、下記の方法に従って行った。

##### 【0072】

(1) ポリエーテルポリオール（以下、ポリオールと言う）の水酸基価（OHV、単位： $\text{mg KOH/g}$ ）

JIS K-1557記載の方法により測定した。

##### 【0073】

(2) 開始剤およびポリエーテルポリオールのアミン価（単位： $\text{mg KOH/g}$ ）

試料を $100\text{ ml}$ ビーカーに秤量し、 $60\text{ ml}$ の水酢酸（非水滴定用酢酸）に溶解し、例えば濃度 $\text{N/10}$ の過塩素酸-酢酸溶液で滴定し、中和点を求め、アミン価（ $\text{mg KOH/g}$ ） $= 56.1 \times v \times f \times 0.1/S$ として算出した。値は、2回測定した平均値を用いた。

式中 $v$ 、 $f$ および $S$ は下記を表す。

$v$ ：滴定に要した $\text{N/10}$  過塩素酸-酢酸溶液の量（ $\text{ml}$ ）

$f$ ：滴定に用いた $\text{N/10}$  過塩素酸-酢酸溶液の力価（ファクター）

$S$ ：試料の量（ $\text{g}$ ）

##### 【0074】

(3) フォーム物性

以下の基準に準拠して測定した。

フォーム密度：JIS K-6400記載の方法により測定を実施した。JIS規格での見かけ密度を指す。表皮スキンを切り落とした、または成形したフォームから切り出した直方体フォームサンプルを用いて測定を行った。

揮発性触媒低減率：アミン系触媒の内、揮発性アミン化合物の重量をコントロール処方中の量を基準として百分率で示した。

独泡性：成形した軟質ポリウレタンフォームの触感による独泡性の弱い順に、SN、S、SM、M、L、2Lとして表した。

キュア性：アルミ製モールドに、レジンプレミックスとイソシアナートを混合して反応を始めたポリウレタン原液を注入して、蓋を閉めて発泡させたときに、反応開始後6分後に、モールドからはみ出した部分（バリ）のキュア性を触感により判定し、十分キュアした状態を○、ややべたつきが残る状態を△、キュアが不十分な状態を×として示した。

フォーム硬さ：JIS K-6400記載のA法に準拠して測定を実施した。サンプルは上記フォーム密度の測定と同様のサンプルを用いた。フォームの厚みは $94\text{ mm}$ ないし $100\text{ mm}$ のものを使用した。測定は $23^\circ\text{C}$ で、相対湿度50%に調節した部屋で、24時間保存した後、その部屋で行った。

反発弾性：JIS K-6400記載の方法により測定を実施した。フォームのコア部の測定結果を記載した。

伸び、引き裂き強度：JIS K-6400記載の方法により測定を実施した。

湿熱圧縮残留歪率：JIS K-6400記載の方法により測定を実施した。測定に際しては、成形した軟質ポリウレタンフォームのコア部を $50 \times 50 \times 25\text{ mm}$ 切り抜き使

用した。試験片を50%の厚みまで圧縮し、平行平板に挟み、50℃、相対湿度95%の条件下、22時間放置した。試験片を取り出して30分後、その厚みを測定し、試験前の値と比較して歪み率を測定した。

#### 【0075】

##### (4) 揮発性アミン成分の測定

軟質ポリウレタンフォームをポリ袋内でフリー発泡し、袋を密閉状態に保存したまま、翌日揮発性アミン成分の熱抽出測定に供した。

試料フォームから切り出したサンプルをヘリウム通気下に加熱し、脱着した揮発性アミン成分を冷却トラップで捕捉し、GC-MSにてトラップ物を同定、定量し、フォーム単位重量あたりの揮発性アミン成分として表した。

サンプリング:

試料フォームの中心部を切り取り、秤量した。

分析装置:

加熱脱着装置 TDS 2/TDSA/CIS 4 (ゲステル社製)

GC-MS HP 6890/HP 5973 (ヒューレットパッカード社製)

加熱脱着条件:

熱抽出 20℃から120℃に60℃/分の速度で昇温し、15分間保った。

トラップ温度 -120℃に冷却し、通気したヘリウムガスで抽出された揮発成分をトラップした。

12℃/秒の速度で210℃まで昇温し、GC-MSへトラップ物を供した。

GC-MS分析条件:

カラム CAM (0.25mm×30m 膜厚 0.25μm)

昇温条件 50℃から20℃/分の速度で210℃まで昇温した。

インジェクションモード スプリット (50/1)

ヘリウム通気 1.5ml/分

測定モード SIM

#### 【0076】

軟質ポリウレタンフォームの製造に使用した原材料を以下に示す。

ポリオールA: KOH触媒存在下に、ペンタエリスリトールにPO付加後、EOキャップ(14wt%)したOHV34mg KOH/gのポリオール。

ポリオールB: KOH触媒存在下に、グリセリンにPO付加後、EOキャップ(15wt%)したOHV34mg KOH/gのポリオール中で、アゾビスイソブチロニトリル存在下にANを重合した、ポリマー含量20wt%、OHV28mg KOH/gのポリマー分散ポリオール。

ポリオールC: CsOH触媒存在下に、グリセリンにPO付加後、EOキャップ(15wt%)したOHV35mg KOH/gのポリオール。

ポリオールD: CsOH触媒存在下に、グリセリンにPO付加後、EOキャップ(15wt%)したOHV35mg KOH/gのポリオール中で、アゾビスイソブチロニトリル存在下にAN/St(80/20重量比)を重合したポリマー含量20wt%、OHV28mg KOH/gのポリマー分散ポリオール。

ポリオールE: メチルイミノビスプロピルアミン(MIBPA)にEO付加したOHV560mg KOH/g、アミン価420mg KOH/gのポリオール。

ポリオールF: MIBPAにPO付加したOHV580mg KOH/g、アミン価435mg KOH/gのポリオール。

ポリオールG: 1-(2-アミノエチル)ピペラジンにEO付加したOHV550mg KOH/g、アミン価550mg KOH/gのポリオール。

ポリオールH: エチレンジアミンにPO付加したOHV755mg KOH/g、アミン価380mg KOH/gのポリオール。

ポリオールI: エチレンジアミンにPO付加後、EOキャップ(43wt%)したOHV755mg KOH/g、アミン価380mg KOH/gのポリオール。

ポリオールJ: KOH触媒存在下に、MIBPAにPO付加後、EOキャップ (15 wt %) したOHV 34 mg KOH/g、アミン価 26 mg KOH/g のポリオール。

ポリオールK: 1-(2-アミノエチル) ピペラジンにPO付加後、EOキャップ (12 wt %) したOHV 34 mg KOH/g、アミン価 34 mg KOH/g のポリオール。

セルオープナーA: KOH触媒存在下に、グリセリンにプロピレンオキシド (25 wt %)、エチレンオキシドを付加したOHV 52 mg KOH/g のセルオープナー。

セルオープナーB: KOH触媒存在下に、ジプロピレングリコールにエチレンオキシドを付加した OHV 110 mg KOH/g のセルオープナー。

架橋剤A: ペンタエリスリトールにエチレンオキシドを付加した OHV 600 mg KOH/g の架橋剤。

架橋剤B: 架橋剤Aとジエタノールアミンを混合したOHV 850 mg KOH/g の架橋剤。

水: 蒸留水

アミン触媒A: 活材ケミカル社製品でトリエチレンジアミンの33 wt %ジプロピレングリコール溶液。

アミン触媒B: Crompton社製品で、ビス (2-ジメチルアミノエチル) エーテルの70 %ジプロピレングリコール溶液。

整泡剤A: L-5309。日本ユニカー社製品のシリコーン整泡剤。

整泡剤B: L-3601。日本ユニカー社製品のシリコーン整泡剤。

有機イソシアナート化合物A: コスモネートTM-20 三井武田ケミカル社製品で、2, 4-トルイレンジイソシアナートと2, 6-トルイレンジイソシアナートとの80:20質量比の混合物80部と、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアナート20部の混合物。

#### 【0077】

(実施例1~7および比較例1~7)

表1に示すオーバーオール密度50 kg/m<sup>3</sup>のコールドキュア軟質ポリウレタンフォーム処方と、表2に示すオーバーオール密度40 kg/m<sup>3</sup>のコールドキュア軟質ポリウレタンフォーム処方の各成分を混合してレジンプレミックス液を調製した。単位は重量部(以下同じ)である。

整泡剤は、ウレタンフォームをモールドから脱型してクラッシングした際に、フォームが割れない程度の独立気泡性に調整するため、整泡剤A、Bを調整して使用した。

#### 【0078】

上記レジンプレミックス液と、NCOインデックス1.00の当量分を計量した有機イソシアナート化合物Aを予め23℃に温度調整した。レジン液と有機イソシアナート化合物Aを6秒間混合し、直ちに予め65℃に調整した内寸400×400×100mmの金型へ注入し、蓋を閉めて発泡させた。金型温度を65℃に温度調節したまま6分間加熱硬化した後、軟質ポリフォームを金型より取り出し、クラッシングした。得られたコールドキュア軟質ポリウレタンフォームの物性を表1および表2に示す。

#### 【0079】



【表 1】

|    |                                     | 実施例  |       |       | 比較例  |               |               |      |      |
|----|-------------------------------------|------|-------|-------|------|---------------|---------------|------|------|
|    |                                     | 1    | 2     | 3     | 1    | 2             | 3             | 4    | 5    |
| 成分 | ポリオール                               |      |       |       |      |               |               |      |      |
|    | (B) ポリオールA                          | 49.5 | 49.25 | 49.25 | 50   | 50            | 50            |      |      |
|    | (C) ポリオールB                          | 49.5 | 49.25 | 49.25 | 50   | 50            | 50            | 50   | 50   |
|    | (D) ポリオールE                          | 1.0  | 1.50  |       |      |               |               |      |      |
|    | (D) ポリオールF                          |      |       | 1.50  |      |               |               |      |      |
|    | ポリオールH                              |      |       |       |      | 2.0           |               |      |      |
|    | ポリオールI                              |      |       |       |      |               | 2.0           |      |      |
|    | (B) ポリオールJ                          |      |       |       |      |               |               | 50   |      |
|    | (B) ポリオールK                          |      |       |       |      |               |               |      | 50   |
|    | 架橋剤A                                |      |       |       | 2.0  |               |               | 2.0  | 20.0 |
|    | H <sub>2</sub> O                    | 3.0  | 3.0   | 3.0   | 3.0  | 3.0           | 3.0           | 3.0  | 3.0  |
|    | アミン触媒A                              | 0.30 | 0.10  | 0.20  | 0.40 | 0.20          | 0.20          | 0.20 | 0.20 |
|    | アミン触媒B                              |      | 0.04  |       | 0.10 |               |               |      |      |
| 物性 | 整泡剤A                                | 0.8  | 0.5   | 1.0   | 1.0  | 1.0           | 1.0           | 1.0  | 1.0  |
|    | 整泡剤B                                | 0.2  | 0.5   |       |      |               |               |      |      |
|    | ポリオール組成物(A)<br>中のポリオール(D)の<br>割合(%) | 1.0  | 1.5   | 1.5   | 0.0  | 0.0           | 0.0           | 0.0  | 0.0  |
|    | 揮発性触媒<br>低減率(%)                     | 50   | 70    | 70    | 0    | 70            | 70            | 70   | 70   |
|    | 独泡性                                 | L    | L     | 2L    | L    |               |               | S    | SN   |
|    | キュア性                                | ○    | ○     | ○     | ○    | キュアせず<br>コラプス | キュアせず<br>コラプス | △    | ×    |
|    | 25%-ILD<br>(N/314cm <sup>2</sup> )  | 203  | 190   | 210   | 216  |               |               | 204  | 191  |
|    | 伸び(%)                               | 103  | 100   | 109   | 100  |               |               | 101  | 100  |
|    | 引き裂き強度<br>(N/cm)                    | 5.4  | 4.7   | 5.1   | 5.2  |               |               | 6.7  | 6.9  |
|    | 湿熱圧縮残留歪率(%)                         | 17.1 | 17.6  | 21.8  | 15.4 |               |               | 20.3 | 20.9 |
|    | 反発弾性コア(%)                           | 66   | 68    | 65    | 64   |               |               | 63   | 62   |
|    | 揮発性アミンの<br>熱抽出回収量(ppm/<br>フォーム単位重量) | 200  | 170   |       | 440  |               |               |      |      |

【0080】

【表 2】

|                 |                                     | 実施例  |      |      |      | 比較例  |                |
|-----------------|-------------------------------------|------|------|------|------|------|----------------|
|                 |                                     | 4    | 5    | 6    | 7    | 6    | 7              |
| 成分              | ポリオール                               |      |      |      |      |      |                |
|                 | (B) ポリオールC                          | 34.7 | 34.7 | 29.6 | 24.4 | 40   | 24.2           |
|                 | (C) ポリオールD                          | 64.3 | 64.3 | 69.0 | 73.2 | 60   | 72.6           |
|                 | (D) ポリオールE                          | 1.0  |      | 1.5  | 2.4  |      | 3.2            |
|                 | (D) ポリオールG                          |      | 1.0  |      |      |      |                |
|                 | セルオープナーA                            |      |      |      |      | 1.0  |                |
|                 | セルオープナーB                            | 1.0  | 1.0  | 1.5  | 2.0  |      | 2.0            |
|                 | 架橋剤B                                |      | 2.0  |      |      | 2.0  |                |
|                 | H <sub>2</sub> O                    | 4.1  | 4.1  | 4.1  | 4.1  | 4.1  | 4.1            |
|                 | アミン触媒A                              | 0.25 | 0.25 | 0.11 |      | 0.33 |                |
|                 | アミン触媒B                              |      |      | 0.02 |      | 0.08 |                |
|                 | 整泡剤A                                | 0.1  |      |      |      | 0.1  |                |
|                 | 整泡剤B                                | 0.9  | 1.0  | 1.0  | 1.0  | 0.9  | 1.0            |
|                 | ポリオール組成物<br>(A)中のポリオール<br>(D)の割合(%) | 1.0  | 1.0  | 1.5  | 2.4  | 0.0  | 3.2            |
| 揮発性触媒<br>低減率(%) |                                     | 50   | 50   | 70   | 100  | 0    | 100            |
| 物性              | 独泡性                                 | L    | SM   | L    | M    | L    |                |
|                 | キュア性                                | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○<br>成形品中心部にヒケ |
|                 | 25%-ILD<br>(N/314cm <sup>2</sup> )  | 215  | 215  | 213  | 209  | 220  |                |
|                 | 伸び(%)                               | 111  | 99   | 100  | 95   | 101  |                |
|                 | 引き裂き強度<br>(N/cm)                    | 6.1  | 6.2  | 6.1  | 5.9  | 6.5  |                |
|                 | 湿熱圧縮残留歪率                            | 19.5 | 23.5 | 18.8 | 21.2 | 17.6 |                |
|                 | 反発弾性コア(%)                           | 65   | 66   | 67   | 64   | 67   |                |
|                 | 揮発性アミンの<br>熱抽出回収量<br>(ppm/フォーム単位重量) | 130  | 100  | 70   | 0    | 440  |                |

【0081】

## ＜実施例の考察＞

実施例 1～7 および比較例 1～7 の比較により、本発明のポリオール (D) をポリオール組成物 (A) 中 0.5～3 重量部の範囲で使用すると、揮発性アミン触媒を使用するコントロール処方である比較例 1 および比較例 6 と同等のキュア性およびフォーム物性を維持しながら、揮発性アミン触媒の使用量を 50～100% 低減できることがわかる。

ポリオール (D) をポリオール組成物 (A) 中、3 重量部を超えて使用すると、成形品中心部がヒケて、満足な成形性を得られないことがわかる (比較例 7)。本発明のポリオール (D) と異なる構造を有するアミン化合物を開始剤とするポリオール (ポリオール H, I) を、本発明のポリオール (D) と同程度の使用量で用いても、全くキュア性が劣ることがわかる (比較例 2～3)。

また、本発明のポリオール (D) と同じ構造を有するアミン化合物を開始剤とするポリオールであっても、その水酸基価が本発明のポリオール (D) の範囲に入っていないポリオール (ポリオール J, K) を、ポリオール (B) と置き換えて使用しても、十分なキュア性を得ることができないことがわかる (比較例 4～5)。

更に、揮発性アミン成分の熱抽出回収量は、比較例 1 および 6 が 400 ppm 以上であるのに対し、実施例では 0～200 ppm の範囲に低減していることがわかる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 8 2 】

揮発性アミン触媒の使用量を低減し、軟質ポリウレタンフォーム製造工程における作業環境を改善すると共に、軟質ポリウレタンフォーム製品から排出される揮発性アミンを低減することのできる軟質ポリウレタンフォームの製造方法と、該製造方法により得られる軟質ポリウレタンフォームからなる自動車用シートパッドおよび吸音材の分野に幅広く利用することができる。

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 物性と反応性を満足させ、製品から排出される揮発性アミンを低減した軟質ポリウレタンフォームの提供。

**【解決手段】** 下記のポリオール (B) 0～99.5重量部と、(C) 0～99.5重量部及び (D) 0.5～3重量部を含むポリオール組成物 (A) と、有機ポリイソシアナートを、水と共に接触させて得た軟質ポリウレタンフォーム。

(B) : 水酸基価 (単位:  $\text{mg KOH/g}$ ) 20～60、平均官能基数 2～4 のポリエーテルポリオール

(C) : 水酸基価 20～60、平均官能基数 2～4 のポリエーテルポリオール中に、重合体を分散したポリマー分散ポリオール

(D) : メチルイミノビスプロピルアミン又は 1-(2-アミノエチル) ピペラジンに、アルキレンオキシドを付加したアミン価 400～600  $\text{mg KOH/g}$ 、水酸基価 350～700 のポリエーテルポリオール。

自動車用シートパッドや吸音材は好適用途である。

**【選択図】** なし

認定・付加情報

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 3 6 7 9 4 1 |
| 受付番号    | 5 0 3 0 1 7 8 8 0 1 1    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 第六担当上席 0 0 9 5           |
| 作成日     | 平成 1 5 年 1 0 月 2 9 日     |

< 認定情報・付加情報 >

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年10月28日 |
|-------|-------------|

特願 2 0 0 3 - 3 6 7 9 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 1 1 4 0 5 4 4 ]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 4 月 6 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区霞ヶ関 3 - 2 - 5  
氏 名 三井武田ケミカル株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号  
氏 名 三井武田ケミカル株式会社